

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003)

PCT

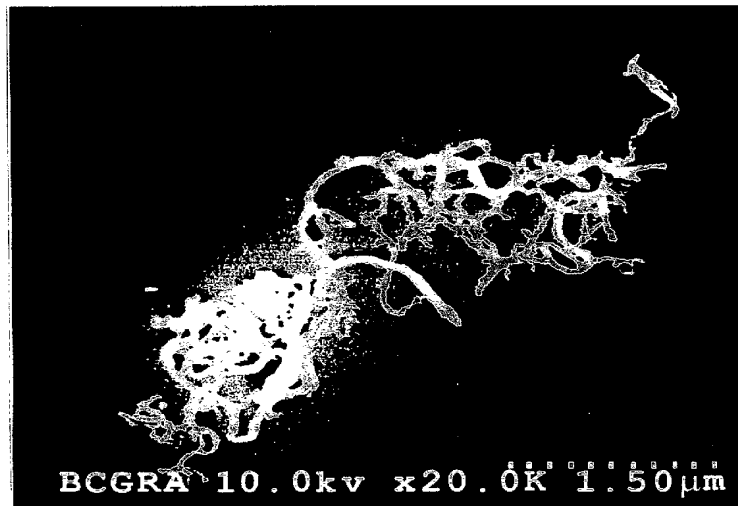
(10) 国際公開番号
WO 03/025271 A1

- (51) 国際特許分類⁷: **D01F 9/16** (71) 出願人 および
(72) 発明者: 空閑 重則 (KUGA, Shigenori) [JP/JP]; 〒185-0032 東京都国分寺市日吉町 2-3 1-2 1 Tokyo (JP).
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09280 金 大榮 (KIM, Dae-Young) [KR/KR]; 〒130-020 ソウル特別市東大門区田農洞 ウーサンアパートメント 2-405 Seoul (KR). 西山 義春 (NISHIYAMA, Yoshiharu) [JP/JP]; 〒161-0034 東京都新宿区上落合 1-2 5-2 Tokyo (JP).
(22) 国際出願日: 2002 年 9 月 11 日 (11.09.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 清水 初志, 外 (SHIMIZU, Hatsushi et al.); 〒300-0847 茨城県土浦市卸町 1-1-1 関鉄つくばビル 6 階 Ibaraki (JP).
(30) 優先権データ: 特願 2001-277228 2001 年 9 月 12 日 (12.09.2001) JP
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM,

[続葉有]

(54) Title: MICROFIBROUS CARBON SUBSTANCE ORIGINATING IN CELLULOSE MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: セルロース原料由来の微細繊維状炭素材料およびその製造方法



(57) Abstract: To prevent microfibrils in a cellulose material from disintegration, cellulose is dried and then carbonized or graphitized while avoiding factors causative of the disintegration, i.e., the effect of surface tension of water contained in the cellulose and crystallization of the water during freezing. Drying can be carried out by one of the following methods: (1) critical point drying after swelling the cellulose material in, for example, liquid carbon dioxide; (2) heat drying or freeze drying after swelling the cellulose material in an organic solvent; and (3) quick freeze drying while avoiding the formation of ice crystals after swelling the cellulose material in, for example, water. By carbonizing or graphitizing the thus dried material, aggregation among microfibrils or disintegration of the microfibril structure can be prevented, which makes it possible to process a bar-type or network microfibrinous carbon material in a state of preserving microfibrils.

[続葉有]



WO 03/025271 A1



PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

セルロース原料中のマイクロフィブリルの崩壊を防止するために、本発明では、その原因となるセルロース中に含まれる水の表面張力、水の凍結過程における結晶化を回避して、セルロースを乾燥させ、その後炭化又は黒鉛化する。乾燥方法は、(1)セルロース原料を液体二酸化炭素などに膨潤等させて臨界点乾燥、(2)セルロース原料を有機溶媒に膨潤等させて加熱乾燥あるいは凍結乾燥、(3)セルロース原料を水に膨潤等させた状態で氷の結晶が形成しないように急速凍結乾燥、のいずれを利用することにより実行することができる。このように乾燥された材料を炭化・黒鉛化することにより、マイクロフィブリル間の凝集あるいはマイクロフィブリル構造の崩壊が防止され、マイクロフィブリルを保存した状態の棒状あるいは網目状の微細繊維状炭素材料を加工することができる。

- 1 -

明細書

セルロース原料由来の微細繊維状炭素材料およびその製造方法

技術分野

本発明は天然セルロースなどのセルロース原料由来の微細繊維状炭素材料およびその製造方法に関する。

背景技術

炭素材料はその構造により種々の特性を有する優れた材料であり、従来より様々な炭素材料が開発されている。その一つとして、炭素繊維が挙げられる。炭素繊維は、主にポリアクリロニトリルなどを原料として高温で焼成することにより製造されている。この炭素繊維は繊維方向に黒鉛構造が並んでいることから高強度、高弾性が発現され、構造材料などに利用されている。

また、ナノテクノロジーの進展により炭素材料も微細加工することが試みられている。その一例として、カーボンナノチューブが挙げられる。このカーボンナノチューブは、黒鉛構造からなるシートが継ぎ目なく円筒に形成されたものであり、電極材料の他、チューブ内に水素などを貯蔵できることから水素貯蔵合金としての利用が期待されている。

発明の開示

上述したカーボンナノチューブは優れた特性を発揮することが期待されているが、その大量生産は困難であり、また多大な製造コストがかかることから汎用性に欠ける。一方、従来のポリアクリルアミドなどの合成高分子から生成された炭素繊維では、カーボンナノチューブのような微細な構造を作るための原料である合成高分子の微細加工自体が極めて困難である。

- 2 -

他方、古くから活用されている木炭、活性炭、黒鉛などの炭素材料では、その原料として木材、綿、麻、再生セルロースなどのセルロース材料が使用されている。このセルロース材料は、網目状に成長した微細な繊維（マイクロフィブリル）から構成される。そのため、このセルロース中のマイクロフィブリルを利用し、繊維として加工・分離できれば、大量に微細繊維状炭素を製造することが可能となる。

しかしながら、従来の黒鉛などの炭素材料の製造方法では、原料有機物を無酸素条件で300°C以上の温度で加熱分解される際に上記マイクロフィブリルが崩壊あるいはマイクロフィブリルが束となって相互に凝集してしまうため、微細なマイクロフィブリルを保存した状態で繊維として取り出すことはできなかった。

そこで、本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、セルロース原料におけるマイクロフィブリルを崩壊・凝集させることなく、セルロース原料から低廉で大量生産可能な新規な微細繊維状炭素およびその製造方法を提供することである。

上記課題を解決するために本願発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、セルロース中のマイクロフィブリルを保存した状態で微細繊維状炭素材料を製造するためには、セルロース原料を加熱炭化させる前に、セルロース原料に含有された水の表面張力や氷の結晶成長を抑制し得る条件でセルロース原料を乾燥させることが有効であることを見出した。すなわち、セルロースを乾燥させる際にセルロース中に含有される水の表面張力やセルロース原料を凍結乾燥させる際にセルロース中に含有される氷の結晶成長によりマイクロフィブリルが凝集、崩壊し、マイクロフィブリルを保存したまま繊維として取出すことができないことを見出した。そこで、本発明の微細繊維状炭素の製造方法は、断片化または棒状結晶粒子に細分化されたセルロース原料を該セルロース中のマイクロフィブリルを保存し得る条件で乾燥させた後、不活性雰囲気下で炭化または黒鉛化することを特徴とする。

ここで「マイクロフィブリルを保存し得る条件で乾燥させる」とは、セルロース

- 3 -

原料に含有された水の表面張力を解消し得る条件や該水の結晶成長を抑制し得る条件等であり、具体的には、次の（１）乃至（３）いずれかにより実行することができる。

（１）断片化または細分化セルロース原料を有機溶媒に膨潤または分散させた状態で乾燥させる。

（２）断片化または細分化セルロース原料を臨界点乾燥用溶媒に膨潤または分散させた状態で臨界点乾燥させる。

（３）断片化または細分化されたセルロース原料を水に膨潤または分散させた状態で、水の結晶が形成されないように急速に凍結させて乾燥させる。

上記発明によれば、天然界などの豊富に存在するセルロース原料から微細繊維状炭素材料を低廉に大量生産することが可能となる。

さらに本発明は、上記製造方法によりセルロース原料から製造された微細繊維状炭素材料およびセルロース原料由来の繊維径 2 nm～300 nmである微細繊維状炭素材料に関する。

本発明の微細繊維状炭素材料は、各繊維がカーボンナノチューブと同程度の微細な径を備え、また、大きな表面積と結晶の高い配向性を有することから、補強材料、吸着材、触媒担体、電界放射用材料、電極材料などの広範な利用価値が期待される。

なお、上記本発明における「微細繊維状炭素材料」には、棒状の微細な短繊維、微細繊維さらにはマイクロフィブリルの網目構造を保持した微細繊維からなる網目状の材料が含まれる。

以下、本発明の実施の形態について図面に基づき詳細に説明する。

本発明の微細繊維状炭素の製造方法は、セルロースを原料とし、セルロースを構成するマイクロフィブリル（平行鎖構造をもつ幅3～50 nmの微細繊維）を保存したまま乾燥、炭化若しくは黒鉛化して微細繊維状炭素原料を生成することを特徴とする。すなわち、本発明の微細繊維状炭素材料はセルロース中のマイクロフィブ

- 4 -

リルを繊維として利用可能にすることを目的としているため、本製造方法の出発原料となる「セルロース原料」はマイクロフィブリル構造が保存されているものであれば、特に制限はなく、例えば、木材、綿などの高等植物セルロース、微生物が産生するセルロース（例えば、酢酸菌が産生するナタデココ）、腔腸動物（例えば、ホヤ）のセルロース、海藻が有する高結晶性のセルロース等の天然セルロースが含まれる他に、マイクロフィブリルが保存されている限り、セルロース系ゲル、再生繊維なども含まれる。

上記「セルロース」材料は、最終的に製造される微細繊維状炭素原料の形状に応じて断片化または細分化される。具体的には、最終産物として棒状の微細炭素繊維を製造する場合には、セルロース原料を鉱酸（無機酸）含有溶液中に懸濁し、網目状のマイクロフィブリルを加水分解により切断して、長さ0.1から数マイクロメートルの棒状結晶粒子に細分化することが好ましい。ここで用いる鉱酸は、マイクロフィブリルを加水分解し得るものであればよく、硫酸、塩酸などが挙げられる。上記加水分解処理により生成された棒状結晶粒子は、必要に応じて、棒状結晶粒子を沈降速度に基づいて粒子サイズ毎に分離し、最終的産物の繊維長を調整してもよい。

一方、網目状の微細繊維状炭素材料を構成するためには、材料の大きさに対応してセルロース原料は断片化される。そして、この断片化された材料を水等に光度に膨潤させ、後述する乾燥工程においてマイクロフィブリルが相互固着することを防止することが好ましい。

次いで、上記細分化又は断片化されたセルロース原料はマイクロフィブリルを保存し得る条件で乾燥される。ここで「マイクロフィブリルを保存し得る条件」とは、マイクロフィブリルの崩壊または相互固着を防止した条件であり、セルロース原料中に含有された水の表面張力を解消または水が凍結される際の結晶成長を抑制し得る条件が挙げられる。水の表面張力を解消または水が凍結される際の結晶成長を抑制し得る第一の乾燥方法としては、断片化または細分化セルロース原料に含

まれる水を、乾燥の過程でマイクロフィブリルの凝集を生じさせ難い有機溶媒、例えば、*t*-ブチルアルコール、ベンゼン、ペンタン、ヘキサンなどに置換する。置換後の乾燥では、用いた有機溶媒により、加温下で乾燥または凍結乾燥される。例えば、*t*-ブチルアルコール、ベンゼン等では凍結乾燥により乾燥することが好ましく、一方、ヘキサン、ペンタン等では加温下で乾燥することが好ましい。また、*t*-ブチルアルコール、ベンゼン等のように置換する溶媒が水と相溶性が低い場合には、あらかじめ上記断片化等の後、材料中の水等を水および有機溶媒等と相溶性がある溶媒、例えば、エタノールなどに置換することが好ましい。このような水を有機溶媒に置換した後乾燥する方法は、断片化したセルロース材料の乾燥処理に好適に用いることができる。このような断片化セルロース材料の溶媒置換は、水槽→置換溶媒槽に順次、断片化原料を浸漬させることにより実行することができる。

第二の方法としては、細分化されたセルロースの分散媒である水を臨界点乾燥用溶媒に置換し、臨界点乾燥する方法が挙げられる。臨界点乾燥用溶媒としては、例えば、液体CO₂、*t*-ブチルアルコールを用いることができる。セルロース原料中の水は臨界点乾燥用溶媒に置換され、臨界点以上の温度（例えば、液体CO₂の場合には40℃以上）に上昇させることにより溶媒を昇華させ、原料が乾燥される。この第二の方法は、断片化セルロース原料の乾燥処理に好適に採用することができる。

第三の乾燥方法としては、断片化または細分化セルロースの分散媒である水の結晶が成長しないように急速に凍結させ、乾燥させる方法が挙げられる。急速に凍結乾燥させる方法の一例としては、前記セルロース懸濁液を冷却した金属板に向けて噴霧することにより急速凍結させ、昇華乾燥させる方法がある。このように材料を急速に凍結させることにより、材料中に含まれる水が徐々に結晶成長して、マイクロフィブリルを凝集、破壊することを防止することができる。なお、この第三の乾燥方法は、棒状結晶粒子に細分化されたセルロースを乾燥させる方法

として好適に利用することができる。

なお、上記第一および第三の乾燥方法においては、乾燥除去される液体に微量の無機塩（塩化亜鉛、リン酸アンモニウムなど）や不揮発性の酸（硫酸、リン酸など）を加えてセルロースに付着させ、その脱水作用により炭化収率を向上させることもできる。

上記種々の方法で乾燥されたセルロース原料は、最終的に不活性ガス雰囲気下で炭化または黒鉛化され、微細繊維状炭素材料が生成される。ここで用いる「不活性ガス」は、例えばアルゴンなどを用いることができる。また「不活性ガス雰囲気」とは通常の酸化・燃焼を起こさない雰囲気という意味であり、上記不活性ガスにセルロースの炭化収率改善の効果があることが知られている各種のガス、例えば、塩化水素、塩素、微量の酸素などを共存させることが可能である。炭化・黒鉛化は、例えば、炭化物の場合には500～1000℃程度の温度で、黒鉛化物の場合には1800℃以上の高温で実施することが好ましい。

上記製造方法により棒状の微細な炭素短繊維やマイクロフィブリルの網目構造を微細繊維として保存したシート状の炭素材料が得られる。この炭素材料はマイクロフィブリルを生かして微細繊維により構成されているため、各炭素材料産物中の繊維経は、出発原料中のマイクロフィブリルの径に応じ数nm～数百nmである。

また、上記微細繊維状炭素は次のような多彩な性質および用途を有する。第一に、大きな表面積を有する。従来の水を含んだ材料から直接凍結乾燥・炭化等した物に比して、本方法で製造された炭素繊維は、約10倍前後の大きな表面積を有している。そのため、大きな表面積を活用して、本炭素材料をフィルター、吸着材、触媒担体、電極材料等として利用することができる。

第二に、黒鉛化した上記微細繊維状炭素では、カーボンナノチューブのような黒鉛層が円周方向に形成された中空の炭素繊維とは構造上異なり、黒鉛層が結晶の繊維方向に面状に延びかつこの微細な黒鉛層が繊維系内に複数積層された結晶の高い配向性を有している。そのため、本炭素繊維は、黒鉛などと同様に電極材

- 7 -

料として用いることができるだけでなく、この黒鉛層間に伝導性化合物等、例えばリチウムなどのアルカリ金属等をインタカレーションさせることにより、新たな電極材料を形成することもできる。また、上記黒鉛層間に水素を貯蔵させる水素貯蔵材料として利用することも可能である。

第三に、黒鉛化した微細繊維状炭素では、上述した通り、繊維内に黒鉛構造が密に形成されているため、高強度が発揮される。そのため、各種の補強材料、例えば、高分子材料の補強材などとして利用することができる。

図面の簡単な説明

図1は、バクテリアセルロース黒鉛化物の走査型電子顕微鏡像を示す写真である。

図2は、バクテリアセルロース黒鉛化物の透過型電子顕微鏡像を示す写真である。

図3は、ホヤセルロース黒鉛化物の走査型電子顕微鏡像を示す写真である。

図4は、ホヤセルロース黒鉛化物の透過型電子顕微鏡像を示す写真である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を実施例を用いて詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

〔実施例1〕

セルロース生産性酢酸菌（アメリカンタイプカルチャーコレクション寄託番号：ATCC23769）をシュラム・ヘストリン培地（1Lあたりグルコース20g、ペプトン5g、酵母抽出物5g、リン酸水素2ナトリウム2.7g、クエン酸1水和物 1.15g含有）で28℃にて数日～10日間静置培養し、培養液中に形成されるゲル状のバクテリアセルロースを得る。これを1cm角程度に細断し、水洗後、2%水酸化ナトリウム水溶液に24時間浸漬してセルロース以外の成分を除去し精製する。この湿潤バクテリ

- 8 -

アセルロースゲルを水槽→エタノール槽→*t*-ブチルアルコール槽の順で浸漬し、溶媒を置換した後、凍結乾燥器（東京理化機械社製、FDU-810型）を用いて凍結乾燥した。凍結乾燥品を高温炉（富士電波工業社製「ハイマルチ5000」）内に収容し、アルゴン気流下で2200℃まで加熱して黒鉛化した。比較対照として、溶媒置換を行わずに水から直接凍結乾燥させたセルロースも用意した。窒素吸着法により、これら出発セルロースおよび黒鉛化物の比表面積データを測定し、その結果を表1に示す。

表 1

バクテリアセルロースおよびその黒鉛化物の窒素吸着比表面積

試料	水から凍結乾燥	<i>t</i> -ブチルアルコールから凍結乾燥
バクテリアセルロース	37.6 m ² /g	118 m ² /g
同上 黒鉛化物	---	114 m ² /g

表1に示すとおり、溶媒置換後の凍結乾燥品は、水から凍結乾燥させた対照サンプルに比して、3倍以上もの大きな比表面積を有していることが示された。

この表面積の増大がマイクロフィブリル構造間の分離によるものかを調べるために上記黒鉛化物を走査型電子顕微鏡および透過性電子顕微鏡で観察した。その結果を図1および図2にそれぞれ示す。これら図より、黒鉛化物中には、従来の製法では崩壊・凝集してしまうバクテリアセルロースのマイクロフィブリルが保持され、さらに微細な黒鉛微結晶が繊維方向に積層されていることが確認された。また、バクテリアセルロース由来の微細繊維状炭素では、繊維径は30nm程度であった。

〔実施例2〕

マボヤ外套膜（皮膜）を1cm角程度に細断し、水洗後 5%亜塩素酸ナトリウム水溶液に24時間浸漬して精製する。この湿潤ホヤセルロースを上記実施例1と同様

- 9 -

に冷水槽→エタノール槽→*t*-ブチルアルコール槽の順で浸漬し、溶媒置換後、上記凍結乾燥器を用いて乾燥した。乾燥品を高温炉内に収容し、アルゴン気流下で2200℃まで加熱して黒鉛化した。窒素吸着法により測定した上記出発セルロースおよび黒鉛化物の比表面積データを表2に示す。比較対照として水から直接凍結乾燥したサンプルの値も示す。

表 2

ホヤセルロースおよびその黒鉛化物の窒素吸着比表面積

試料	水から凍結乾燥	<i>t</i> -ブチルアルコール から凍結乾燥
ホヤセルロース	23.3 m ² /g	114 m ² /g
同上 黒鉛化物	---	65.4 m ² /g

黒鉛化物の走査型電子顕微鏡像を図3、透過型電子顕微鏡像を図4に示す。これらにより黒鉛化物が元のホヤセルロースのマイクロフィブリル形態を保っており、それらがさらに微細な黒鉛微結晶を含むことが分る。また、ホヤセルロースからは10～100nm径の繊維が得られた。

〔実施例3〕

ワットマン社製セルロース粉末（「ワットマンCF11」：木綿起源）を60%硫酸で60℃にて2時間加水分解処理を行い、網目状のマイクロフィブリルを棒状結晶粒子に細分化した。棒状結晶粒子を含む硫酸溶液を遠心分離し、その後、透析により水洗して、微結晶セルロース懸濁液を得る。液体窒素に半分浸漬し、冷却した銅板（5 mm厚）に向けて、上記懸濁液を噴霧することにより急速凍結させた。この急速凍結サンプルを上記凍結乾燥器にて凍結乾燥した。これを高温炉内に収容し、アルゴン気流下で2200℃まで加熱して黒鉛化した。窒素吸着法により測定した上記出発セルロースおよび黒鉛化物の比表面積データは、表3のとおりである。

なお、比較対照として、水から凍結乾燥したサンプルの値を示す。表3に示す

- 10 -

通り、急速凍結後に凍結乾燥を行うことにより、ミクロフィブリル構造の崩壊、凝集が防止され、乾燥試料で比較すると対照よりも20倍以上表面積を増大させることができた。

表 3

セルロース粉末の酸処理微結晶およびその黒鉛化物の窒素吸着比表面積

試料	水から通常の凍結乾燥	水から急速凍結乾燥
CF11微結晶	2.9 m ² /g	65.2 m ² /g
同上 黒鉛化物	---	114.8 m ² /g

産業上の利用の可能性

上記発明の方法によれば、従来のカーボンナノチューブなどと異なり、微細繊維状炭素材料を低廉に製造でき、また、一度に大量生産を行なうことが可能となる。さらに本発明の微細繊維状炭素材料では、繊維径として数nmから数百nmの微細繊維から構成され、大きな表面積と結晶の高い配向性を有する。そのため、本炭素材料は補強材料、吸着材、触媒担体、電極材料などの広範な用途を有する。

- 1 1 -

請求の範囲

1. 断片化または棒状結晶粒子に細分化されたセルロース原料を該セルロース原料のマイクロフィブリルを保存した状態で乾燥させた後、不活性雰囲気下で炭化または黒鉛化する、微細繊維状炭素材料の製造方法。

2. 前記乾燥が、以下の(1)乃至(3)いずれかにより行われる請求項1に記載の製造方法。

(1) 断片化または細分化セルロース原料を有機溶媒に膨潤または分散させた状態で乾燥させる。

(2) 断片化または細分化セルロース原料を臨界点乾燥溶媒に膨潤または分散させた状態で臨界点乾燥させる。

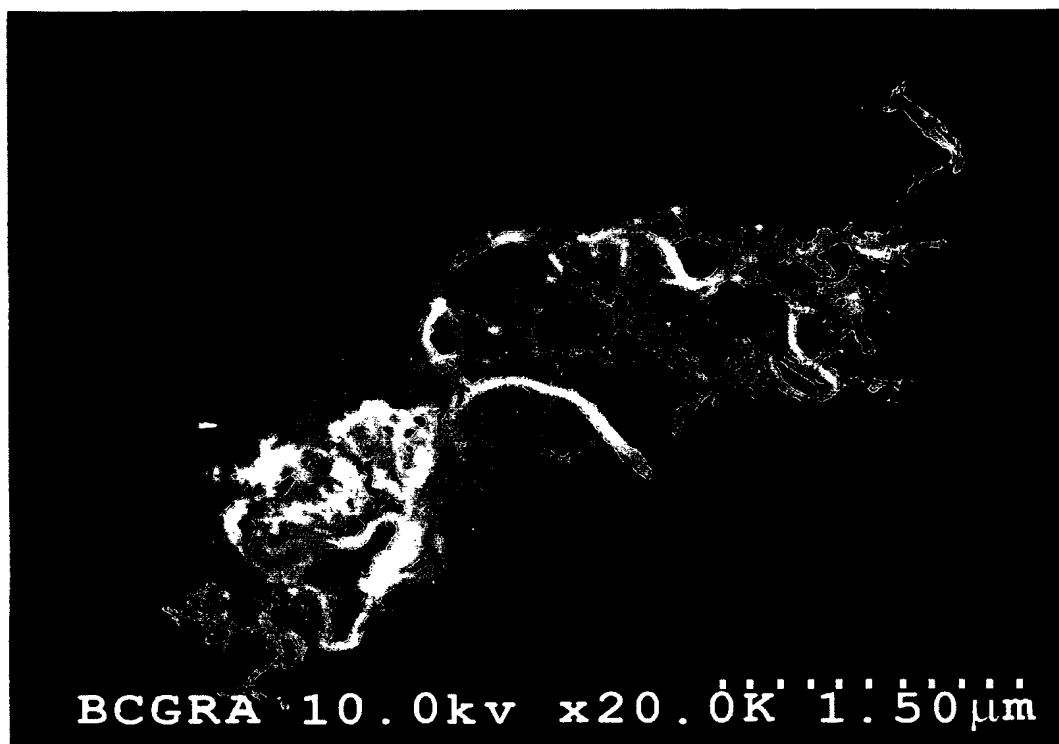
(3) 断片化または細分化セルロース原料を水に膨潤または分散させた状態で急速に凍結させ、乾燥させる。

3. 請求項1または2に記載の方法により製造された微細繊維状炭素材料。

4. セルロース原料由来の微細繊維状炭素材料であって、繊維径が2 nm～3 00 nmである微細繊維状炭素材料。

1 / 4

図 1



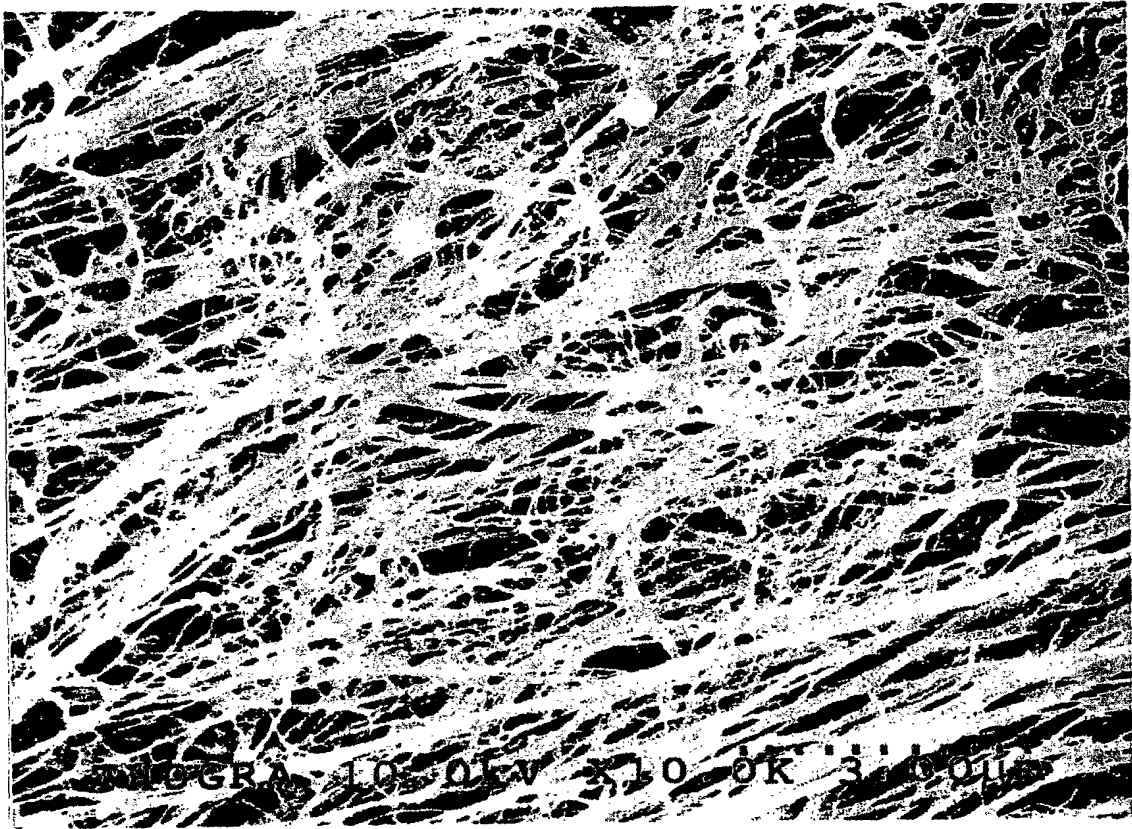
2 / 4

図 2



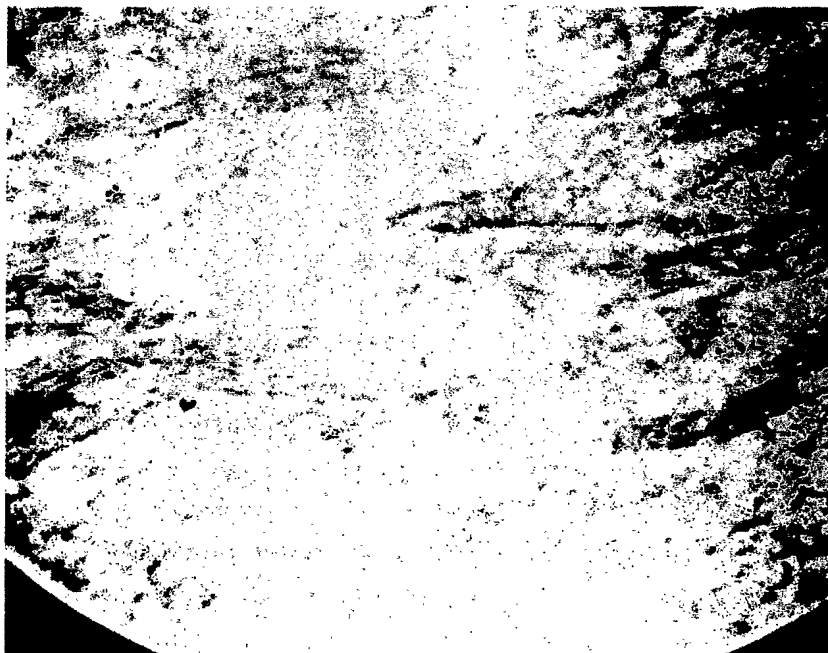
3 / 4

図 3



4 / 4

図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D01F9/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D01F9/12-9/32, C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 86/03455 A (Hyperion Catalysis International, Inc.), 19 June, 1986 (19.06.86), Claim & AU 8652058 A & BR 8507114 A & CA 1284857 A & DE 3588016 G & DK 8603762 A & DK 170841 B & EP 205556 A & FI 8603200 A & FI 87938 B & IL 77210 A & JP 3-174018 A & JP 8-27279 A & JP 3-64606 B & JP 62-500943 A & KR 9008329 B & NO 8603163 A & NO 173514 B & US 4663230 A & ZA 8509293 A	3, 4 1, 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 December, 2002 (16.12.02)

Date of mailing of the international search report
14 January, 2003 (14.01.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09280

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1167007 A (Union Carbide Corp.), 15 October, 1969 (15.10.69), Full text & BE 704215 A & DE 1619187 A & SE 332621 B & CH 1320067 A & CH 543451 A & JP 51-32732 B	1-4
A	JP 47-22663 B (Union Carbide Corp.), 24 June, 1972 (24.06.72), Full text (Family: none)	1-4
P,A	JP 2002-38334 A (Nokia Mobile Phones Ltd.), 06 February, 2002 (06.02.02), Full text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ DO1F9/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ DO1F9/12-9/32 C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 86/03455 A (HYPERION CATALYSIS INTERNATIONAL, INC.), 1986.06.19, Claim, &AU 8652058 A &BR 8507114 A &CA 1284857 A &DE 3588016 G &DK 8603762 A &DK 170841 B &EP 205556 A &FI 8603200 A &FI 87938 B &IL 77210 A &JP 3-174018 A &JP 8-27279 A &JP 3-64606 B &JP 62-500943 A	3, 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.12.02

国際調査報告の発送日

14.01.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実



4S

9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	&KR 9008329 B &NO 8603163 A &NO 173514 B &US 4663230 A &ZA 8509293 A	1, 2
A	GB 1167007 A (UNION CARBIDE CORPORATION) , 19 69. 10. 15, 全文参照 &BE 704215 A &DE 1619187 A &SE 332621 B &CH 1320067 A &CH 543451 A &JP 51-32732・B	1-4
A	JP 47-22663 B (ユニオン・カーバイド・コーポレー ション) , 1972. 06. 24, 全文参照 (ファミリーなし)	1-4
P, A	JP 2002-38334 A (ノキア モービル フォーンズ リミティド) , 2002. 02. 06 , 全文参照 (ファミリーなし)	1-4